

Zur Kenntnis der autoxydativen Kondensation bei Pyryliumsalzen

Gekürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL HERMANN HENKEL

aus Frankenberg (Deutschland)

1959

Hofmann-Druck Augsburg

1962



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kenntnis der autoxydativen Kondensation bei Piryliumsalzen

Gekürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

KARL HERMANN HENKEL

aus Frankenberg (Deutschland)



Hofmann-Druck Augsburg

1962

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag des Herrn Professors Dr. R. Wizinger und des Herrn Privat-Dozenten Dr. H. Zollinger.

Basel, den 10. Februar 1959

Prof. Dr. R. Geigy
Dekan

Herrn *Karl Hermann Henkel* wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 10. 2. 1959 erlaubt, diese gekürzte Fassung seiner am 10. 2. 1959 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

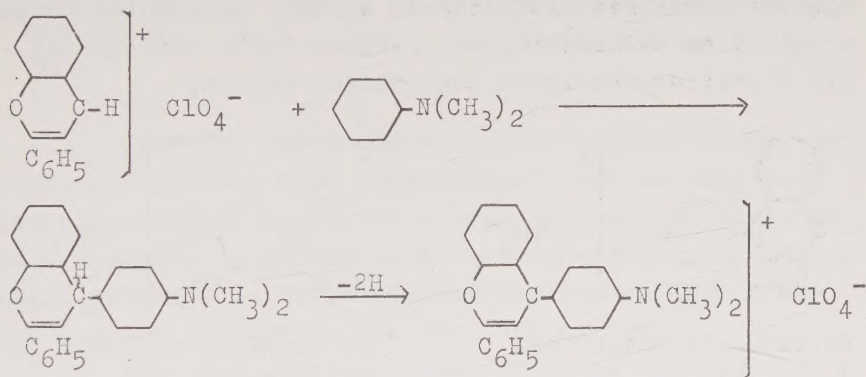
*Zur Kenntnis der autoxydativen Kondensation
bei Pyryliumsalzen*

kann eingesehen oder entliehen werden:

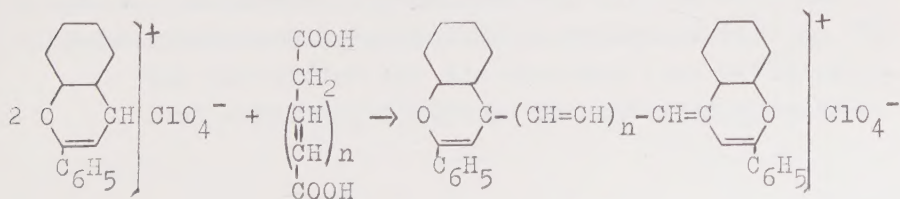
1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Theoretischer Teil

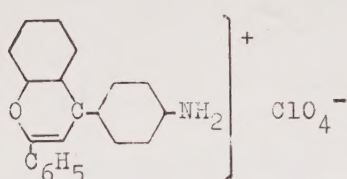
Farbsalze der Flavylumreihe lassen sich, wie R. Wizinger und A. Luthiger ¹⁾ zeigten, durch Einwirkung von Flavylumperchlorat auf tertiäre aromatische Amine in siedendem Eisessig darstellen:



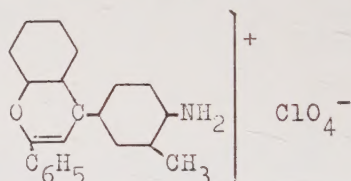
Mit auxochromhaltigen Diaryläthylenen und mit Dimethylaminozimtsäure bilden sich Flavylumsalze vom Typus der Hemicyanine. Auch Substanzen mit reaktionsfähiger Methyl und Methylengruppe reagieren nach der gleichen Reaktionsfolge, Kondensation und daran anschließende selbsttätige Dehydrierung, zu unsymmetrischen Flavyllocyaninen und Flavylapomero-cyaninen. Interessanterweise eignet sich die Methode auch zum Aufbau der symmetrischen Flavyllocyanine ²⁾ aus zwei Mol Flavylumperchlorat und einem Mol Malonsäure beziehungsweise höheren Vinylenhomologen der Malonsäure.



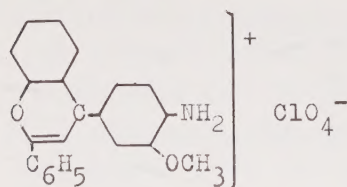
Wir übertrugen nun die Methode auf primäre und sekundäre aromatische Amine. Es wurde in allen Fällen eine Kondensation in para-Stellung zum Auxochrom und nicht die ebenfalls denkbare mit der Aminogruppe selbst zu einem Anilid des Flavons festgestellt. Die Reaktionen wurden in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat ausgeführt. Sie verlaufen wesentlich langsamer und schwieriger als mit tertiären aromatischen Aminen. Es konnten Anilin, o-Toluidin, o-Anisidin und α -Naphthylamin erfolgreich mit Flavyliumperchlorat kondensiert werden.



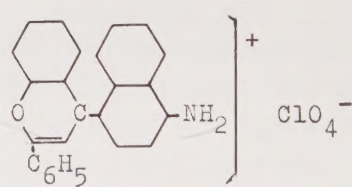
in Eisessig rotviolett
 $\lambda_{\text{max.}} 538 \text{ m}\mu$



in Eisessig violett
 $\lambda_{\text{max.}} 550 \text{ m}\mu$

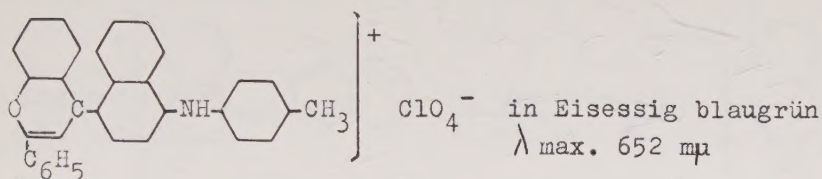
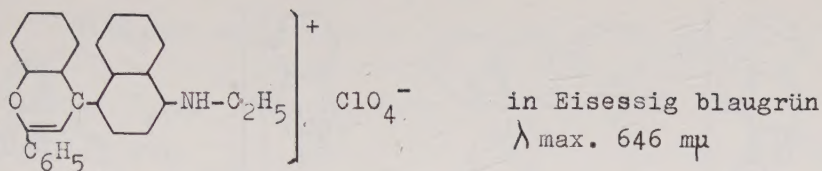


in Eisessig blauviolett
 $\lambda_{\text{max.}} 573 \text{ m}\mu$



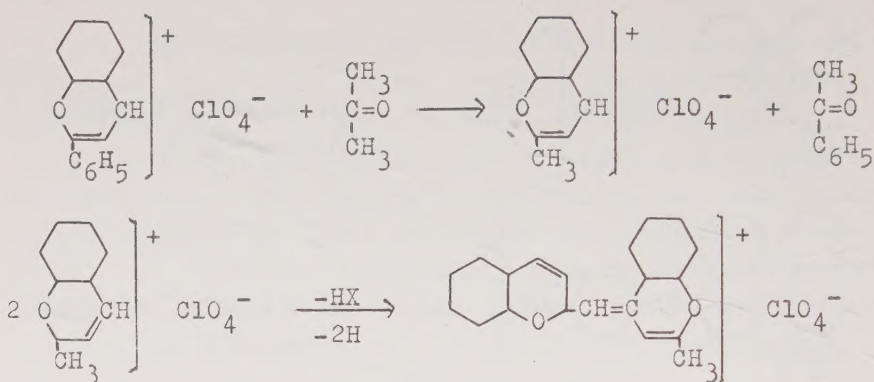
in Eisessig blau
 $\lambda_{\text{max.}} 634 \text{ m}\mu$

Zur Abklärung der Frage, ob bei den von H. von Tobel dargestellten Farbsalzen aus Phenyl-naphthylamin ($\lambda_{\text{max.}} 576 \text{ m}\mu$) und α -Phenylmethylnaphthylamin ($\lambda_{\text{max.}} 579 \text{ m}\mu$) die Kondensation im Naphthalin oder Phenylkern eingetreten war, stellten wir die Farbstoffe aus α -Äthyl-naphthylamin und α -Tolyl-naphthylamin her.



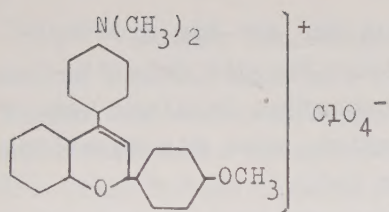
Hier ist die Kondensation im Naphtalinring als sicher anzunehmen. Eine vergleichende Betrachtung der Absorptionsmaxima zeigt, dass beim α -Phenylnaphtylamin und α -Phenylmethylnaphtylamin die Kondensation am Benzolring stattgefunden hat, bei Kondensation am Naphtalin-kern müssten die Maxima bei etwa 650 m μ liegen.

Ein sehr überraschendes Ergebnis brachte der Versuch, Flavyliumperchlorat mit Aceton zu kondensieren. Bei der Reaktion trat sofort eine intensiv violettrote Färbung und Geruch nach Acetophenon auf. Das isolierte Farbsalz, welches ein Hauptmaximum bei 538 m μ und ein Nebenmaximum bei 502 m μ aufweist, konnte als das bereits bekannte Ceracidinsalz 3) identifiziert werden. Dieses bildet sich sehr leicht aus dem 2-Methylbenzopyryliumperchlorat durch oxydierende Selbstkondensation, insbesondere bei Gegenwart von Lewis-Basen. Bei der Einwirkung von Aceton auf Flavyliumperchlorat muss daher unter Verdrängung von Acetophenon 2-Methylbenzopyryliumperchlorat entstehen, welches unter den gegebenen Bedingungen sofort zum Ceracidinsalz weiterreagiert.

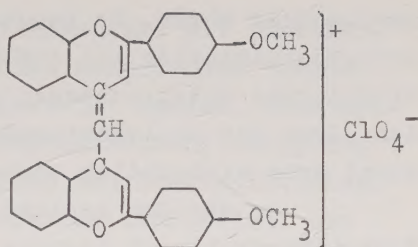


Die erste Stufe der sogenannten dehydrierenden oder autoxydativen Kondensation, also die Kondensation selbst, verläuft umso leichter, je elektroaffiner das kondensierende Salz ist, das heisst je mehr die Carbeniumform an der Mesomerie beteiligt ist. Je basischer die passive Komponente ist, desto leichter wird sie das Carbeniumsalz anlagern. Die Oxydation des Leukokörpers wird umso rascher vor sich gehen, je mehr basizitätsverstärkende Gruppen vorhanden sind, die ein positives Ion stabilisieren können. Es war daher zu erwarten, dass bei Einführung basizitätsverstärkender Gruppen in das Flavyliumion die Kondensationsfähigkeit herabgesetzt werden würde. Zur Abklärung dieses Problems wurden folgende Salze dargestellt und geprüft: 4'-Methoxyflavyliumperchlorat, 4'-Dimethylaminoflavyliumperchlorat, 2-Styryl-, 2-p-Methoxystyryl-, 2-p-Dimethylaminostyrylbenzopyryliumperchlorat und 2- ω -Phenyldivinylbenzopyryliumperchlorat.

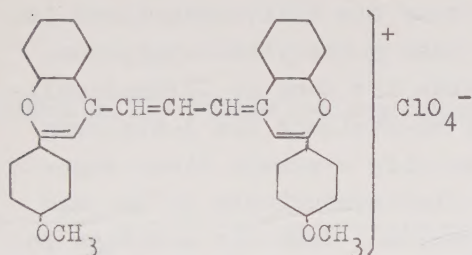
Beim 4'-Methoxyflavyliumperchlorat verliefen die Reaktionen noch einigermaßen glatt, aber schon deutlich schwächer als beim Flavyliumperchlorat. Es konnten mit Dimethylanilin, Malonsäure und Glutaconsäure folgende Farbsalze erhalten werden:



in Eisessig blau
 $\lambda_{\text{max.}}$ 588-592 m μ



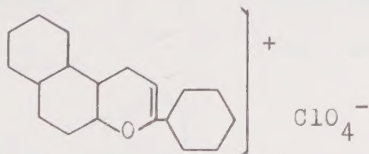
in Eisessig grün
 $\lambda_{\text{max.}}$ 624 m μ , 433-437 m μ



in Eisessig grün
 $\lambda_{\text{max.}}$ 730 m μ ,
 660 m μ und 450 m μ

Beim 2-Styrylbenzopyryliumperchlorat und 2-p-Methoxystyrylbenzopyryliumperchlorat ist die Reaktionsfähigkeit bereits sehr stark herabgesetzt, es konnten nur Produkte unbekannter Konstitution isoliert werden. 2-p-Dimethylaminophenyl-, 2-p-Dimethylaminostyryl- und 2-(ω -Phenyldivinyl)-benzopyryliumperchlorat reagieren überhaupt nicht mehr.

Zur Abrundung des Gebietes der Kondensationsfähigkeit substituerter Flavyliumsalze bezogen wir noch das 2-Phenylnaphtopyryliumperchlorat in unsere Untersuchungen ein.

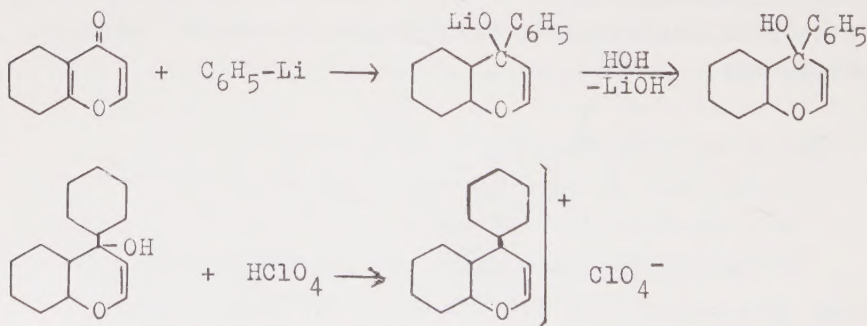


Es war vorauszusehen, dass die Anellierung eines Benzolringes in 5,6-Stellung zur Kondensationsstelle aus sterischen Gründen die Reaktionsfähigkeit

herabsetzen würde. Es konnte auch nur mit Bis-dimethylaminophenyläthylen ein Farbsalz mit den der Konstitutionsformel entsprechenden Eigenschaften isoliert werden. Aber das Analysenergebnis zeigt, dass die Reaktion nicht ganz einheitlich verlaufen ist.

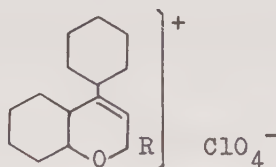
Es war nun geplant zu untersuchen, ob das mit Flavyliumperchlorat isomere 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat sich gleich hinsichtlich der dehydrierenden Kondensation verhält. Ein Unterschied in der Reaktionsfähigkeit würde bedeuten, dass die Elektronendichte in α - und γ -Stellung im α - oder γ -Phenylbenzopyryliumsalz verschieden ist. Daneben ist auch zu berücksichtigen, dass im Gegensatz zur α -Stellung die γ -Stellung durch den anellierten Benzolring sterisch etwas abgeschirmt ist. Bei gleicher Elektronendichte in α - und γ -Stellung wäre also zu erwarten, dass die Reaktion in α leichter erfolgt als in γ -Stellung. Erfolgt sie aber in α schwieriger als in γ , so muss der Schluss gezogen werden, dass die Elektronendichte in α -Stellung grösser ist als in γ -Stellung.

Das bisher unbekannte Pyryliumsalz wurde durch Addition von Lithiumphenyl an Chromon synthetisiert. Das Carbinol wurde durch Umsatz mit 70%iger Perchlorsäure in das 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat überführt.



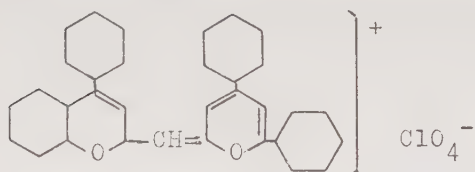
Ausser dem Kondensationsprodukt mit Dimethylanilin konnten noch mit folgenden Komponenten Verbindungen des Hemicyanintyps hergestellt werden: Dimethylaminozimtsäure, Phenyl-p-dimethylaminophenyl-äthylen, Bis-(dimethylaminophenyl)-äthylen und Dianisyläthylen. Es wurde nach dem üblichen Verfahren gearbeitet: Die Komponenten werden in Eisessig unter Zusatz von Natriumacetat gelöst und das Reaktionsgemisch 15-30 Minuten am Sieden gehalten.

Dargestellte Farbsalze vom Typus

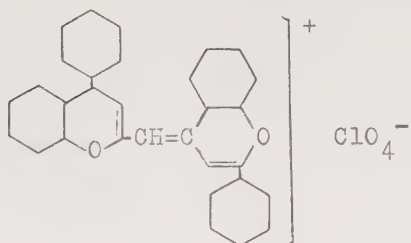


-R	Lösungsfarbe und λ_{max} .
	in Eisessig rotviolett λ_{max} . 548 m μ
	in Eisessig grünst. blau λ_{max} . 660 m μ
	in Eisessig blaust. grün λ_{max} . 670 m μ
	in Eisessig grünst. blau λ_{max} . 632 m μ
	in Eisessig violett λ_{max} . 564 m μ

Die Kondensationen mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat und 4-Methylflavyliumperchlorat führten zu zwei interessanten unsymmetrischen Cyaninen. Für das 4-Methylflavyliumperchlorat fanden wir in diesem Zusammenhang eine vereinfachte Darstellungsmethode durch Kondensation äquimolarer Mengen o-Oxyacetophenon, Acetophenon mit 70%iger Perchlorsäure in Eisessig.



in Eisessig blaut.rot
 $\lambda_{\text{max.}}$ 538 m μ



in Eisessig rotviolett
 $\lambda_{\text{max.}}$ 578 m μ und 538 m μ

Bei den Versuchen zeigte es sich, dass die oxydative Kondensation beim 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat deutlich schwieriger erfolgt, als beim isomeren Flavyliumsalz. Mit stärker basischen Komponenten lässt sie sich aber mit Erfolg durchführen. Die Elektronendichte ist also in α -Stellung grösser als in γ -Stellung.

Nach Untersuchung der Kondensationsfähigkeit der α - oder γ -Stellung im Benzopyryliumsystem stellten wir uns die Frage, ob beim Ersatz des anellierten Benzolringes im Flavyliumsalz durch eine α -ständige Phenylgruppe die Fähigkeit zur autoxydativen Kondensation gefördert oder herabgesetzt wird. Das hierfür benötigte 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat konnten wir nach einer wesentlich verbesserten Methode synthetisieren.

Zu einer Lösung von 1,3-Dibenzoylpropan und Perchlorsäure in Äther gibt man vorsichtig einen Überschuss Acetanhydrid. Das Pyryliumsalz fällt in Form gelber Nadeln aus. Es zeigt die Fähigkeit zur autoxydativen Kondensation in ausgeprägtem Mass, wenn auch etwas schwächer als Flavyliumperchlorat.

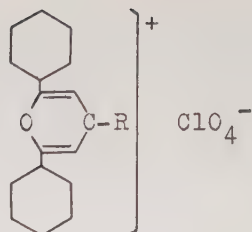
Es konnten die Kondensationsprodukte von 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat mit folgenden Substanzen isoliert werden: Diphenylmethylamin, N-äthyl- α -naphtylamin, p-Tolyl- α -naphtylamin, Dimethylaminosimtsäure, Phenyl-p-dimethylaminophenyl-äthylen und Bis-(dimethylaminophenyl)-äthylen. (Siehe Tabelle Seite 12)

Das 4-(4-Dimethylaminostyryl)-2,6-diphenylpyryliumperchlorat glaubten bereits P. Ulrich und R. Wizinger 4) auf einem anderen Wege durch Kondensation von 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz und Dimethylaminobenzaldehyd erhalten zu haben. Das Maximum dieses Farbsalzes (650 m μ) stimmt jedoch mit dem von uns gefundenen (638 m μ) nicht überein, hingegen mit dem isomeren Farbsalz aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalz und Dimethylaminobenzaldehyd (650 m μ). Diese Übereinstimmung des Absorptionsmaximums und auch des Schmelzpunktes war schon öfter bei vermeintlich isomeren Farbstoffen der α - und γ - Reihe des Diphenylpyryliumsalzes beobachtet worden.

Das 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat ist erhältlich durch Umsatz von 2 Mol Acetophenon mit dem gemischten Anhydrid aus Acetanhydrid und Perchlorsäure 5). K. Pfanner 6) glaubte das 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumperchlorat aus Äthylidenacetophenon, Acetophenon, Acetanhydrid und Perchlorsäure erhalten zu haben. Die Absorptionskurven der so erhaltenen vermeintlich isomeren Methyl-diphenyl-pyryliumsalze sind identisch (λ max. 372 m μ und 340 m μ).

Wir müssen daher annehmen, dass nach beiden Methoden immer nur das 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumsalz

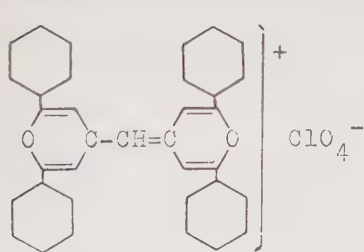
Dargestellte Farbsalze vom Typus:



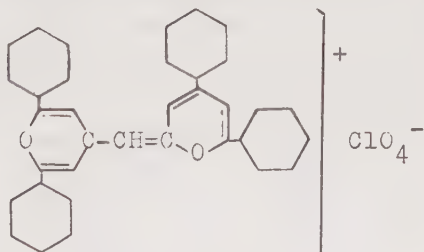
-R	Lösungsfarbe und λ_{max} .
	in Eisessig rotviolett $\lambda_{\text{max.}}$ 524 m μ
	in Eisessig violett $\lambda_{\text{max.}}$ 538 m μ
	in Eisessig blau $\lambda_{\text{max.}}$ 588 m μ
	in Eisessig blau $\lambda_{\text{max.}}$ 596 m μ
	in Eisessig grünst. blau $\lambda_{\text{max.}}$ 638 m μ
	in Eisessig blaust. grün $\lambda_{\text{max.}}$ 655 m μ
	in Eisessig grünst. blau $\lambda_{\text{max.}}$ 644 m μ

entsteht. Die Konstitutionsformeln der aus dem vermeintlichen 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz dargestellten symmetrischen und unsymmetrischen Methine bedürfen also der Korrektur. Diese Annahme ist inzwischen durch eine Untersuchung von H.Kling und R.Wizinger ⁷⁾ einwandfrei bestätigt worden.

Das symmetrische Monomethin wurde durch autoxydative Kondensation mit Malonsäure aufgebaut. Das Produkt, welches bis jetzt irrtümlich für das Monomethin gehalten wurde, war bei der Kondensation von vermeintlichem 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz mit 2,6-Diphenyl- γ -pyron in POCl_3 erhalten worden. Die wirkliche Struktur dieses Farbsalzes konnten wir durch die Synthese des unsymmetrischen Methins aus 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat und 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat aufklären.

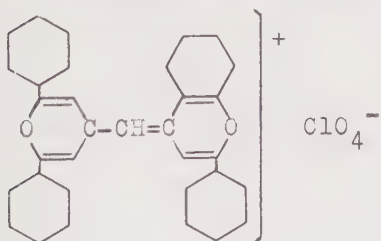


in Eisessig violett
 $\lambda_{\text{max.}}$ 554 m μ



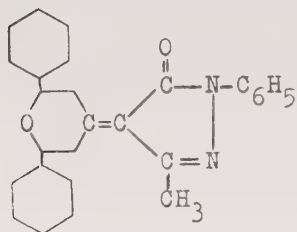
in Eisessig violettst. blau
 $\lambda_{\text{max.}}$ 602 m μ und 566 m μ

Ein anderes unsymmetrisches Methin wurde durch Kondensation mit 4-Methylflavyliumperchlorat erhalten.

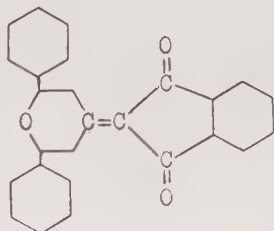


in Eisessig blauviolett
 $\lambda_{\text{max.}}$ 568 m μ

Die Kondensationen mit Phenylmethylpyrazolon und Indandion führten zu Farbstoffen vom Typus der Mero-cyanine. Der Umsatz verläuft sehr gut beim Erwärmen der Suspension der beiden Komponenten in Alkohol unter Zusatz von Natriumacetat.



in Alkohol gelborange
 $\lambda_{\text{max.}}$ 390, 340 m μ



in Alkohol gelb
 $\lambda_{\text{max.}}$ 448, 426 m μ

In der unverkürzten Fassung meiner Dissertation werden im Schlusskapitel die Beziehungen zwischen Konstitution und Farbe besprochen unter Einbeziehung verwandter Farbstoffklassen. Untersucht werden vor allem die Grösse der Vinylensprünge, die Wirkung der Auxochrome im α - und γ -ständigen Benzolkern, sowie die Abweichungen von der Brookerschen Mittelwertsregel. Besonders bemerkenswert ist die Ermittlung von acht positiven Abweichungen. Für dieses eigenartige Phänomen besitzen wir einstweilen noch keine Erklärung. Es wird noch der Beschaffung von weiterem Material und eingehender Studien bedürfen, bis Klarheit herrschen wird oder wenigstens ein abgerundeter Überblick vorliegt. Aus diesem Grunde darf wohl auf eine eingehendere Besprechung an dieser Stelle verzichtet werden. Besonders interessierte Leser seien auf die unverkürzte Fassung verwiesen.

Experimenteller Teil

Im folgenden wird ein knapper Überblick über das neugeschaffene Material gegeben. Zum Nacharbeiten empfiehlt sich Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung.

A. Ausgangsprodukte

Flavyliumperchlorat. Nach Helv. 40, 1305 (1957)

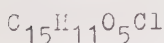
4-Methylflavyliumperchlorat. Aus o-Oxyacetophenon, Acetophenon, Perchlorsäure und Acetanhydrid in Eisessig. Smp. 193-196° zersetzt. Ausbeute ca. 30%

2-Phenylnaphtopyryliumperchlorat. Aus 2-Oxy-1-naphtaldehyd, Acetophenon, Perchlorsäure und Acetanhydrid in Eisessig. Gelborange Nadeln aus Eisessig. Smp. 231-234°. Ausbeute 67,5%. In Eisessig gelbe Lösung mit blaugrüner Fluoreszenz. $\lambda_{\max}$. 448 mp.

Chromon. Nach Ber. 35, 2387 (1902) mit einigen Verbesserungen.

Lithiumphenyl. Nach Organic Reactions Bd. V, S.353

4-Phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus Chromon und Phenyllithium in Ather und Zersetzen des Carbinols mit Perchlorsäure. Glass gelbgrüne Blättchen aus Eisessig. Smp. 196-198° (zers.) In Eisessig hellgelbe Lösung. $\lambda_{\max}$. 350, 324 mp.



Ber. C: 58,74% Ber. H: 3,62%

Gef. C: 58,77% Gef. H: 3,74%

Dibenzoylglutarsäureester. Nach Ann. 281, 57 (1894)

Dibenzoylpropan. Nach Am.Soc. 79, 1016 (1901)

2,6-Diphenylpyryliumperchlorat. Aus Vorigem mit Acet-

anhydrid und Perchlorsäure in Ather. Hellgelbe Kristalle aus Eisessig. Smp. 220-222° (zers.) Ausbeute 46%. In Eisessig gelbe Lösung mit grünblauer Fluoreszenz. λ_{max} . 402 m μ .

B. Farbsalze

4-(4-Aminophenyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, Anilin und Natriumacetat in Eisessig. Bronze-farbige Nadeln aus Eisessig. Smp. 220-222° (zers.) In Eisessig rotviolette Lösung. λ_{max} . 538 m μ .

$\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 63,40%	H 4,05%
	Gef. C 63,20%	H 4,20%

4-(3-Methyl-4-aminophenyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, o-Toluidin und Natriumacetat in Eisessig. Messingfarbene Nadeln aus Eisessig. Smp. 211-212° (zers.) In Eisessig violette Lösung. λ_{max} . 550 m μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 64,15%	H 4,40%
	Gef. C 63,83%	H 4,44%

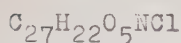
4-(3-Methoxy-4-aminophenyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, o-Anisidin und Natriumacetat in Eisessig. Rotbraune Nadelchen aus Eisessig. Smp. 127-130° (zers.) In Eisessig blauviolette Lösung. λ_{max} . 573 m μ .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_6\text{NCl}$	Ber. C 61,75%	H 4,24%
	Gef. C 61,36%	H 4,29%

4-(4-Aminonaphtyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, α -Naphtylamin und Natriumacetat in Eisessig. Blauschwarzes Pulver aus Eisessig. Smp. 218-220° (zers.) In Eisessig blaue Lösung. λ_{max} . 634 m μ .

$\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 67,40%	H 4,05%
	Gef. C 67,70%	H 4,10%

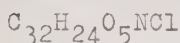
4-(4-Äthylaminonaphtyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, Äthylnaphtylamin und Natriumacetat in Eisessig. Dunkelgrüne Nadeln aus Eisessig. Smp. 212-213° (zers.) In Eisessig blaugrüne Lösung. λ max. 646 m μ .



Ber. C 68,13% H 4,66%

Gef. C 67,88% H 4,68%

4-(4-Tolylaminonaphtyl)-flavyliumperchlorat. Aus Flavyliumperchlorat, p-Tolyl- α -naphtylamin und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Nadeln aus Eisessig. Smp. 288-289° (zers.) In Eisessig blaugrüne Lösung. λ max. 652 m μ .



Ber. C 71,44% H 4,50%

Gef. C 71,66% H 4,66%

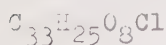
2-(4-Anisyl)-4-(4-dimethylaminophenyl)-benzopyryliumperchlorat. Aus α -Anisylbenzopyryliumperchlorat, Dimethylanilin und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Nadeln aus Eisessig. Smp. 132-135° (zers.) In Eisessig blaue Lösung. λ max. 590, 422 m μ .



Ber. C 63,21% H 4,86%

Gef. C 62,63% H 4,73%

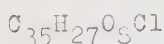
[Bis-4-(2-anisyl)-benzopyrylo]-monomethincyaninperchlorat. Aus α -Anisylbenzopyryliumperchlorat, Malonsäure und Natriumacetat in Eisessig. Braunrotes Pulver aus Essigsäureanhydrid. Smp. 267-268° (zers.) In Eisessig grüne Lösung. λ max. 623 m μ .



Ber. C 67,71% H 4,31%

Gef. C 67,39% H 4,26%

Bis-[4-(2-anisyl-benzopyrylo)]-trimethincyaninperchlorat. Aus α -Anisylbenzopyryliumperchlorat, Glutconsäure und Natriumacetat in Eisessig. Rotbraune Nadeln aus Nitromethan. Smp. 315° (zers.) In Eisessig grüne Lösung. λ max. 730 m μ , 660 und 450 m μ .



Ber. C 68,79% H 4,46%

Gef. C 67,35% H 4,48%

2-(4-Dimethylaminophenyl)-4-phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, Dimethylanilin und Natriumacetat in Eisessig. Grün-goldene Prismen aus Eisessig. Smp. 244-247° (zers.) In Eisessig rotviolette Lösung. λ max. 548 mp.

$C_{23}H_{20}O_5NCl$	Ber. c 64,86%	H 4,74%
	Gef. C 64,71%	H 4,80%

2-(4-Dimethylaminostyryl)-4-phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, Dimethylaminostyrylsäure und Natriumacetat in Eisessig. Blauviolette Kristalle aus Acetanhydrid. Smp. 201-204° (zers.) In Eisessig grünstichig blaue Lösung. λ max. 660 mp.

$C_{25}H_{22}O_5NCl$	Ber. C 66,42%	H 4,91%
	Gef. C 66,68%	H 4,89%

2-(ω -Phenyl- ω -p-dimethylaminophenyl-vinyl)-4-phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, Phenyl-p-dimethylaminophenyl-äthylen und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Prismen aus Acetanhydrid. Smp. 244-245° (zers.) In Eisessig blaustichig grüne Lösung. λ max. 670 mp.

$C_{31}H_{26}O_5NCl$	Ber. C 70,49%	H 4,97%
	Gef. C 70,34%	H 5,03%

2-(Bis- ω -p-dimethylaminophenyl-vinyl)-4-phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, Bis-(dimethylaminophenyl)-äthylen und Natriumacetat in Eisessig. Rotglänzende Kristalle aus Acetanhydrid. Smp. 239-240° (zers.) In Eisessig grünstichig blaue Lösung. λ max. 632 mp.

$C_{33}H_{31}O_5N_2Cl$	Ber. C 69,39%	H 5,49%
	Gef. C 69,35%	H 5,53%

2-(ω - ω -Dianisyl-vinyl)-4-phenylbenzopyryliumperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, Dianisyl-äthylen und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Nadeln

aus Eisessig. Smp. 166-167° (zers.) In Eisessig violette Lösung. λ_{max} . 564 m μ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{25}\text{O}_7\text{Cl}$	Ber. C 68,30%	H 4,63%
	Gef. C 68,00%	H 4,53%

[2-(4-Phenyl-benzopyrlylo)]-2-(4,6-diphenyl-pyrlylo)-monomethincyaninperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, 2-Methyl-4,6-diphenyl-pyryliumperchlorat und Natriumacetat in Eisessig. Rote Kristalle aus Aceton. Smp. 244-245° (zers.) In Eisessig blaustichig rote Lösung. λ_{max} . 538 m μ .

$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 71,93%	H 4,20%
	Gef. C 71,74%	H 4,60%

[4-Flavylo]-[2-(4-phenyl-benzopyrlylo)]-monomethincyaninperchlorat. Aus 4-Phenylbenzopyryliumperchlorat, 4-Methylflavylumperchlorat und Natriumacetat in Eisessig. Braunrote Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. 264° (zers.)

In Eisessig rotviolette Lösung. λ_{max} . 578 m μ und 538 m μ .

$\text{C}_{31}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 70,92%	H 4,03%
	Gef. C 70,95%	H 4,11%

2,6-Diphenyl-4-(4-methylaminophenyl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Methylanilin und Natriumacetat in Eisessig. Blaurote Nadeln aus Eisessig. Smp. 235-236° (zers.) In Eisessig rotviolette Lösung.

λ_{max} . 524 m μ .

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 65,83%	H 4,60%
	Gef. C 65,76%	H 4,54%

2,6-Diphenyl-4-(4-phenylmethylaminophenyl)-pyryliumperchlorat. Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Diphenyl-N-methylamin und Natriumacetat in Eisessig. Rotviolette Prismen aus Acetanhydrid. Smp. 310° (zers.) In Eisessig violette Lösung. λ_{max} . 538 m μ .

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 70,10%	H 4,70%
	Gef. C 69,82%	H 4,81%

2,6-Diphenyl-4-(4-äthylaminonaphtyl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, N-Äthyl- α -naphtylamin und Natriumacetat in Eisessig. Blauviolette Nadelchen aus Eisessig. Smp. 236-238° (zers.) In Eisessig blaue Lösung. λ_{max} . 588 m μ .

$\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 69,39%	H 4,82%
	Gef. C 69,44%	H 4,84%

2,6-Diphenyl-4-(4-tolylaminonaphtyl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, p-Tolyl- α -naphtylamin und Natriumacetat in Eisessig. Blaues Pulver aus Eisessig. Smp. 249-250° (zers.) In Eisessig blaue Lösung. λ_{max} . 596 m μ .

$\text{C}_{34}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 72,40%	H 4,65%
	Gef. C 72,35%	H 4,69%

2,6-Diphenyl-4-(4-dimethylaminostyryl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Dimethylaminostyrylsäure und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Kristalle aus Nitromethan. Smp. 316° (zers.) In Eisessig grünstichig blaue Lösung. λ_{max} . 638 m μ .

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 67,85%	H 5,07%
	Gef. C 67,80%	H 4,99%

2,6-Diphenyl-4-(ω -phenyl- ω -p-dimethylaminophenyl-vinyl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Phenyl-p-dimethylaminophenyl-äthylen und Natriumacetat in Eisessig. Grüne Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. 290° (zers.) In Eisessig blaustichig grüne Lösung. λ_{max} . 655 m μ .

$\text{C}_{33}\text{H}_{28}\text{O}_5\text{NCl}$	Ber. C 71,54%	H 5,09%
	Gef. C 71,45%	H 5,01%

2,6-Diphenyl-4-(bis- ω -p-dimethylaminophenyl-vinyl)-pyryliumperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Bis-(dimethylaminophenyl)-äthylen und Natriumacetat in Eisessig. Rotbraune Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. -78-

280° (zers.) In Eisessig grünstichig blaue Lösung.

λ_{max} . 644 mp.

$\text{C}_{35}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl}$	Ber. C 70,40%	H 5,57%
	Gef. C 70,53%	H 5,46%

Bis-[4-(2,6-diphenylpyrylo)]-monomethincyaninperchlorat.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Malonsäure und Natriumacetat in Eisessig. Rotbraune Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. 226-228° (zers.) In Eisessig violette Lösung. λ_{max} . 554 mp.

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 72,85%	H 4,37%
	Gef. C 73,10%	H 4,33%

[2-(4,6-Diphenylpyrylo)]-[4-(2,6-diphenylpyrylo)]-

Monomethincyaninperchlorat. Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat und Natriumacetat in Eisessig. Blauviolette Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. 255° (zers.) In Eisessig blaue Lösung. λ_{max} . 602 mp und 566 mp.

$\text{C}_{35}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 72,85%	H 4,37%
	Gef. C 72,96%	H 4,44%

[4-(2,6-Diphenylpyrylo)]-[4-flavylo]-monomethincyanin-

perchlorat. Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, 4-Methylflavyliumperchlorat und Natriumacetat in Eisessig. Rotbraune Nadeln aus Nitromethan. Smp. 243-245° (zers.) In Eisessig blauviolette Lösung. λ_{max} . 568 mp.

$\text{C}_{33}\text{H}_{23}\text{O}_6\text{Cl}$	Ber. C 71,93%	H 4,21%
	Gef. C 72,19%	H 4,23%

[4-(2,6-Diphenylpyrylo)]-[4-(1-phenyl-3-methyl-pyrazolon)]-

merocyanin. Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Phenylmethylpyrazolon und Natriumacetat in Alkohol. Rote Nadeln aus Acetanhydrid. Smp. 233°. In Alkohol gelborange Lösung. λ_{max} . 390, 340 mp.

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber. C 80,18%	H 4,98%
	Gef. C 79,94%	H 5,03%

[4-(2,6-Diphenylpyrylo)]-[2-indandion]-merocyanin.

Aus 2,6-Diphenylpyryliumperchlorat, Indandion und Natriumacetat in Äthanol. Gelborange Prismen aus Acetanhydrid. Smp. 269°. In Äthanol gelbe Lösung. λ_{max} . 448, 426 m μ .

C₂₆H₁₆O₃

Ber. C 82,96% H 4,29%

Gef. C 83,00% H 4,29%

Literaturverzeichnis

- 1) R.Wizinger und A.Luthiger Helv. 36, 526 (1953)
- 2) R.Wizinger und H.v.Tobel Helv. 40, 1305 (1957)
- 3) H.Kunisch Diss. Basel 1957
- 4) P.Ulrich Diss. Basel 1954
- 5) S.Brocard-Losinger Diss.Zürich unveröffentlicht.
- 6) M.Pfanner Diss.Basel 1957 (unverkürzte Fassung)
- 7) H.Kling Diss. Basel 1961

Curriculum vitae

Am 19. Februar 1930 wurde ich, Karl Hermann Henkel als Sohn des Dr.Karl Henkel und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Vomend in Frankenberg bei Chemnitz geboren. Ich besuchte die Volksschule in Augsburg und in Windelsbleiche bei Bielefeld und ab 1940 die Oberschule in Bielefeld, die ich im Frühjahr 1950 mit der Reifeprüfung verliess.

Ich arbeitete dann ein Jahr als Volontär in der Textilausrüstung Hermann Windel GmbH in Windelsbleiche. Im Frühjahr 1951 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, wo ich mich dem Studium der Chemie als Hauptfach widmete. Nach den Prüfungen in anorganischer und organischer Chemie bei den Herren Proff. H.Erlenmeyer, C.Grob und M.Brenner, legte ich die Nebenfachexamen zum Doktor-examen in physikalischer Chemie, Mineralogie und Pharmakologie bei den Herren Proff. W.Kuhn, E.Wenk und K.Bucher ab.

Im Januar 1956 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr.R.Wizinger am Institut für Farbenchemie vorliegende Dissertation, die ich im Frühjahr 1958 abschloss.

